

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003723

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-320394
Filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 2 0 3 9 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

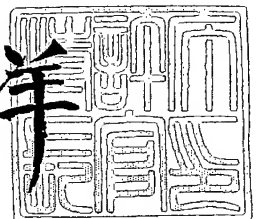
J P 2 0 0 4 - 3 2 0 3 9 4

出 願 人
Applicant(s): 三 洋 電 機 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 LCA1040087
【提出日】 平成16年11月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 高橋 康文
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 木下 晃
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 戸出 晋吾
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 長谷川 和弘
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤本 洋行
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 中根 育朗
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤谷 伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100095382
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 目次 誠
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086597
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 94475
 【出願日】 平成16年 3月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026402
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9206959

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質として、 LiCoO_2 に少なくとも Zr と Mg の両方を含有させたりチウム遷移金属複合酸化物 A と、層状構造を有し、遷移金属として少なくとも Mn と Ni の両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 A が、化学式： $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （式中、 M は Al 、 Ti 、及び Sn から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、 a 、 x 、 y 及び z は、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $0 < x + y + z \leq 0.03$ を満たす。）で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 A に含まれる Zr が、化合物としてリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 A に含まれる Zr の化合物が、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 B が、化学式： $\text{Li}_b\text{Mn}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{O}_2$ （式中、 b 、 s 、 t 及び u は、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.5$ 、 $u \geq 0$ を満たす。）で表されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物 B の Mn 量と Ni 量が、モル比で実質的に等しいことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記正極活物質のうち、リチウム遷移金属複合酸化物 A の占める割合が、51～90 重量％であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

充電終止電圧を 4.3 V とした場合の、正極と負極の充電容量比が、1.0～1.2 となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

充電終止電圧を 4.4 V とした場合の、正極と負極の充電容量比が 1.0～1.2 となるように前記正極活物質及び前記負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、金属リチウム、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 LiMO_2 (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】

上記リチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) が代表的なものとして挙げられ、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

【0004】

コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、炭素材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を 4.1~4.2 Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して 50~60% しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量 (利用率) を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。

【0005】

しかしながら、電池の充電終止電圧を高めると、 LiCoO_2 の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の 4.1~4.2 V を充電終止電圧とする場合よりも顕著になるという問題があった。

【0006】

一方、 LiMO_2 (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物のうち、遷移金属として Mn 及び Ni を含むものも検討されており、また、Mn、Ni 及び Co の 3 種類の遷移金属元素を全て含む材料系も盛んに検討がなされてきた (例えば、特許文献 1、特許文献 2、非特許文献 1 など)。

【0007】

Mn、Ni 及び Co を含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、Mn と Ni の組成が等しい化合物が、充電状態 (高い酸化状態) でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている (非特許文献 2 など)。また、Mn と Ni が実質的に等しい複合酸化物が、 LiCoO_2 と同等の 4 V 近傍の電圧を有し、かつ高容量で優れた充放電効率を示すことが報告されている (特許文献 3)。

【0008】

このような Mn、Ni 及び Co を含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池では、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くした場合においても、充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

【0009】

しかしながら、Mn、Ni 及び Co を含むリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた電池について、本発明者らが検討したところ、充電終止電圧を高めると、正極活物質の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じ易くなり、充放電サイクルによる電池の容量低下は、従来の 4.1~4.2 V を充電終止電圧とする場合よりも顕著になることがわかった。

【特許文献 1】特許第 2561556 号公報

【特許文献 2】特許第 3244314 号公報

【特許文献 3】特開 2002-42813 号公報

【非特許文献 1】 Journal of Power Sources 90 (2000) 176-181

【非特許文献 2】 Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)

【非特許文献 3】 第 4 2 回電池討論会講演要旨集 P.50~51

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を 4.3 V 以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であり、正極活物質として、 LiCoO_2 に少なくとも Zr と Mg の両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物 A と、層状構造を有し、遷移金属として少なくとも Mn と Ni の両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることを特徴としている。

【0012】

従来の LiCoO_2 を正極活物質として用い、充電終止電圧を 4.3 V 以上に高めた場合に、充放電サイクル特性が低下する理由について、その詳細は明らかではないが、充電時に酸化状態が高くなった Co が活物質表面で触媒的に作用して生じる電解液の分解や、 LiCoO_2 の結晶構造の破壊などが原因しているものと推測される。本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物 A は、 LiCoO_2 に Zr と Mg を含有させることにより、 Co の酸化状態が変化し、電解液の分解あるいは LiCoO_2 の結晶構造の破壊が低減されているものと考えられる。

【0013】

リチウム遷移金属複合酸化物 A は、上述のように、充電終止電圧を高めた場合においても、良好な充放電サイクル特性を示すものである。一方、リチウム遷移金属複合酸化物 B は、高い熱安定性を示すものである。本発明においては、このようなリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B を混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 A の優れたサイクル特性と、リチウム遷移金属複合酸化物 B の優れた熱安定性とを共に有する正極活物質とすることができる。従って、本発明によれば、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を 4.3 V 以上にする事ができ、これによって充放電容量を高めることができる。

【0014】

本発明においては、 Zr が化合物としてリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることが好ましい。すなわち、 Zr の化合物がリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着することにより、 Zr がリチウム遷移金属複合酸化物 A に含まれていることが好ましい。また、 Zr の化合物は、粒子の形態でリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることが好ましい。 Zr が、リチウム遷移金属複合酸化物 A の表面に付着していることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 A の結晶構造の安定化に寄与するのではなく、充放電時のリチウム遷移金属複合酸化物 A の表面でのリチウムイオン及び電子の授受を容易にし、劣化反応である電解液の酸化分解を抑制できるものと考えられる。

【0015】

また、 Mg を添加すると、 Zr を含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物 A の両方に Mg が拡散するとともに、 Zr を含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物 A とが強固に焼結されることが確認されている。従って、 Mg の添加により、 Zr を含む化合物とリチウム遷移金属複合酸化物 A の接合状態が強くなり、電解液の分解抑制の効果が大幅に向上するものと考えられる。

【0016】

リチウム遷移金属複合酸化物Aとしては、例えば、化学式： $\text{Li}_a\text{Co}_{1-x-y-z}\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （式中、MはAl、Ti、及びSnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、 a 、 x 、 y 及び z は、 $0 \leq a \leq 1.1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ 、 $0 < x + y + z \leq 0.03$ を満たす。）で表されるものを挙げることができる。 $z > 0$ の場合、MはAlであることが特に好ましい。

【0017】

リチウム遷移金属複合酸化物Bは、遷移金属としてCoを含むことが好ましく、さらにはMnの量とNiの量が実質的に等しいことが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物BのMn量とNi量は、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いMnの性質と、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いNiの性質とを最もバランスさせるため、実質的に等しいことが好ましい。

【0018】

リチウム遷移金属複合酸化物Bとしては、例えば、化学式： $\text{Li}_b\text{Mn}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{O}_2$ （式中、 b 、 s 、 t 及び u は、 $0 \leq b \leq 1.2$ 、 $s + t + u = 1$ 、 $0 < s \leq 0.5$ 、 $0 < t \leq 0.5$ 、 $u \geq 0$ を満たす。）で表されるものを挙げることができる。

【0019】

正極活物質に占めるリチウム遷移金属複合酸化物Aの割合は、51～90重量%の範囲内であることが好ましく、70～80重量%の範囲内であることがさらに好ましい。従って、リチウム遷移金属複合酸化物Bの割合は、49～10重量%の範囲内であることが好ましく、30～20重量%の範囲内であることがさらに好ましい。このような範囲内に設定することにより、電池の充放電サイクル特性と、熱安定性の両方を得ることができる。

【0020】

本発明において、充電終止電圧を上昇させて電池の容量を向上させる場合、設計基準となる充電終止電圧において、正極と負極の対向する部分での充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）は、1.0～1.2の範囲であることが好ましい。このように、正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。すなわち、充電終止電圧を4.3Vに設計する場合、または4.4Vに設計する場合のいずれにおいても、正極と負極の対向する部分での充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）は、1.0～1.2の範囲内であることが好ましい。なお、この場合の負極活物質は金属リチウム以外の活物質である。また、充電終止電圧が4.4Vより高いと、電解液の分解や正極の崩壊の抑制効果が十分ではなくなるため、充電終止電圧は4.4V以下であることが好ましい。

【0021】

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとして、メチルエチルカーボネートを含むことにより、電池の放電特性が特に良好となるため、メチルエチルカーボネートを含むことが好ましい。

【0022】

一般に、環状カーボネートは、高い電位において分解を生じやすいので、4.3V以上の高い電圧で電池を充電する場合、溶媒中の環状カーボネートの含有割合は10～50体積%の範囲内であることが好ましい。負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート（EC）を用いることが好ましい。しかしながら、エチレンカーボネートは、高い電位で分解を生じやすいので、高い電位における分解を抑制するためには、エチレンカーボネートの代わりに、より酸化分解しにくいプロピレンカーボネート及び／またはブチレンカーボネートを用いてもよい。また、エチレンカーボネートなどの環状カーボネートの混合割合を低くしてもよい。

【0023】

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 LiPF_6 の存在下では、 LiPF_6 が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0024】

また、本発明においては、正極に導電剤を含有させることができる。導電剤として炭素材料が含有される場合、該炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることが好ましい。これは、特に高い充電終止電圧で充電する際、炭素材料の表面上で電解液が分解しやすいからである。

【発明の効果】

【0025】

本発明に従い、 LiCoO_2 に少なくともZrとMgの両方を含有させたりチウム遷移金属複合酸化物Aと、層状構造を有し、遷移金属として少なくともMnとNiの両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物Bとを混合して用いることにより、充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって非水電解質二次電池の充放電容量を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能なものである。

【0027】

〔実験1〕

〔実施例1〕

〔 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の作製〕

Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が100:99:0.5:0.5となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が約14 μm である $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を得た。

【0028】

〔 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ の作製〕

LiOH と、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ で表される共沈水酸化物とを、 Li と遷移金属全体のモル比が100:100になるようにして石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて1000℃で20時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が約5 μm の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を得た。

【0029】

〔正極の作製〕

以上のようにして得られた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が7:3となるように石川式らいかい乳鉢にて混合し、正極活物質を得た。次に、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを溶解させ、さらに正極活物質と、導電剤としての炭素とを、活物質と導電剤と結着剤の重量比が90:5:5の比率になるようにして加えた後に混練して、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔上に塗布した

後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、正極を作製した。

【0030】

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質として人造黒鉛と、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

【0031】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3:7で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 をその濃度が1mol/リットルとなるよう溶解して、電解液を作製した。

【0032】

〔電池の作製〕

このようにして得た正極及び負極を、セパレータを介して対向するように巻取って巻取り体を作製し、 Ar 雰囲気下のグローブボックス中にて、巻取り体を電解液とともにアルミニウムラミネートに封入することにより、電池規格サイズとして、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmの非水電解質二次電池A1を得た。

【0033】

ここで、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を4.4Vとした場合の対向する部分における正極と負極の充電容量比（負極の充電容量/正極の充電容量）が、1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の実施例及び比較例においても同様である。

【0034】

〔熱安定性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池A1を650mAの定電流で、電圧が4.45Vに達するまで充電し、さらに、4.45Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した。その後室温から設定温度まで、毎分5℃の速度で電池を加熱し、設定温度で2時間保持することにより、熱安定性の評価を行った。

【0035】

〔充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池A1を650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が設定電圧に達するまで放電することにより、電池の放電容量（mAh）を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

【0036】

（実施例2）

正極の作製において、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が8:2となるように混合した以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池A2を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

【0037】

（実施例3）

〔 $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ の作製〕

正極の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}:\text{Al}$ のモル比が100:97.8:0.2:1.0:1.0となるように石川らいかい乳鉢に混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が約12μmである $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を得た。

【0038】

〔電池の作製〕

得られた $\text{LiCo}_{0.978}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が 7 : 3 になるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池 A 3 を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

【0039】

(実施例 4)

正極の作製において、 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ とを、重量比が 6 : 4 になるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池 A 4 を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

【0040】

(比較例 1)

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池 X 1 を作製し、熱安定性及び充放電サイクル特性の評価を行った。

【0041】

(比較例 2)

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に非水電解質二次電池 X 2 を作製し、充放電サイクル特性の評価を行った。

【0042】

上記のようにして作製した実施例 1 ~ 4 の非水電解質二次電池 A 1 ~ A 4 及び比較例 1 の非水電解質二次電池 X 1 の熱安定性の評価結果を表 1 に示した。また、実施例 1 ~ 4 の非水電解質二次電池 A 1 ~ A 4 及び比較例 1、2 の非水電解質二次電池 X 1、X 2 の充放電サイクル特性の評価結果を表 2 に示した。また、表 2 において 100 サイクル目放電容量及び 300 サイクル目放電容量の欄に記載したカッコ内は、初期放電容量に対する容量維持率である。

【0043】

【表 1】

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	熱安定性		
			160℃	170℃	180℃
実施例 1	A1	30%	---	異常なし	発火
実施例 2	A2	20%	---	異常なし	発火
実施例 3	A3	30%	---	異常なし	発火
実施例 4	A4	40%	---	異常なし	発火
比較例 1	X1	0%	異常なし	発火	---

【0044】

【表 2】

	電池	正極活物質中の $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 混合比	放電 カット電圧	初期 放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	300 サイクル目 放電容量 (mAh)
実施例 1	A1	30%	3.1V	658.0	616.4 (93.7%)	585.5 (89.0%)
実施例 2	A2	20%	3.1V	666.6	620.4 (93.1%)	591.1 (88.7%)
実施例 3	A3	30%	3.1V	662.5	621.5 (93.8%)	590.3 (89.1%)
実施例 4	A4	40%	3.1V	694.4	651.3 (93.8%)	536.1 (77.2%)
比較例 1	X1	0%	2.75V	678.9	639.1 (94.1%)	619.8 (91.3%)
比較例 2	X2	100%	3.1V	547.5	461.7 (83.5%)	274.3 (49.6%)

【0045】

表 1 に示す実施例 1～4 と比較例 1 との比較から明らかなように、4.45V まで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 A のみを用いる場合に比べ、電池の熱安定性が向上することがわかる。

【0046】

また、表 2 に示す実施例 1～4 と比較例 1 及び 2 との比較から明らかなように、4.4V まで充電した際に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、リチウム遷移金属複合酸化物 B のみを用いる場合に比べ、充放電サイクル特性が向上することがわかる。このことから、リチウム遷移金属複合酸化物 A とリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることにより、高い熱安定性と高いサイクル特性の両方が得られることがわかる。

【0047】

また、リチウム遷移金属複合酸化物 B を 20～30 重量%の割合で混合して用いた実施例 1～3 は、300 サイクル後において特に優れた容量維持率を示している。このことから、リチウム遷移金属複合酸化物 A の混合割合を 70～80 重量%とし、リチウム遷移金属複合酸化物 B の混合割合を 30～20 重量%とすることにより、サイクル特性をさらに高めることができることがわかる。

【0048】

なお、リチウム遷移金属複合酸化物 B を用いた電池において、放電カット電圧を 3.1V 以上としているのは、リチウム遷移金属複合酸化物 B を用いた場合、充電終止電圧を 4.2V としても、放電カット電圧を 2.9V より低くすると、サイクルによる劣化が大きくなるためである（参考実験を参照）。

【0049】

〔電子顕微鏡による観察〕

実施例 1 において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ を電子顕微鏡で観察した。

【0050】

図 1 は、実施例 1 において用いた $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の SEM 反射電子像であり、図 2 は $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ の TEM 像である。図 1 及び図 2 から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している。

【0051】

図2に示すTEM像における含有金属元素の定性を、EDS（エネルギー分散分光法）により評価した。EDS測定結果を図3及び図4に示す。図3は図2におけるスポット1でのEDS測定結果を示しており、図4は、図2におけるスポット2でのEDS測定結果を示している。図3及び図4から明らかなように、図2のTEM像において、スポット1ではCoがほとんど検出されず、Zrが多く検出されている。一方スポット2では、Zrが全く検出されず、Coが多く検出されている。このことからスポット1の付着粒子は、Zrを含む化合物粒子であり、スポット2はZrを含有しないLiCoO₂粒子であることがわかる。すなわち、LiCoO₂の粒子の表面の一部にZrの化合物粒子が付着した状態となっており、またLiCoO₂の粒子の表面は、その大部分（80%以上）が露出した状態であることがわかる。

【0052】

また、図3及び図4から明らかなように、Mgは、スポット1及びスポット2の両方で検出されている。従って、Mgは、Zrの化合物粒子とLiCoO₂の粒子の両方に拡散して含有されていることがわかる。

【0053】

〔実験2〕

（実施例5）

正極の作製において、実施例1と同様にしてLiCo_{0.99}Zr_{0.005}Mg_{0.005}O₂とLiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂を重量比7：3で混合したものを正極活物質とした非水電解質二次電池B1を作製し、放電カット電圧を2.75Vに変えて充放電サイクル特性を評価した。

【0054】

（実施例6）

正極の作製において、実施例3と同様にしてLiCo_{0.978}Zr_{0.002}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂とLiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂を重量比で7：3で混合したものを正極活物質として用いた非水電解質二次電池B2を作製し、放電カット電圧を2.75Vに変えて充放電サイクル特性を評価した。

【0055】

〔電池B1及びB2の充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池B1、B2を650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量（mAh）を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った値を100サイクル目の容量維持率とした。

【0056】

このようにして測定した電池B1及びB2の充放電サイクル特性を表3に示す。

【0057】

【表3】

電池	リチウム遷移金属複合酸化物 A	100サイクル目の容量維持率
B1	LiCo _{0.99} Zr _{0.005} Mg _{0.005} O ₂	89.0%
B2	LiCo _{0.978} Zr _{0.002} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	91.0%

【0058】

表3から明らかなように、正極活物質としてLiCo_{0.978}Zr_{0.002}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂とLiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂を重量比7：3で混合したものをを用いた非水電解質二次電池B2は、LiCo_{0.99}Zr_{0.005}Mg_{0.005}O₂とLiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂を重量比7：3で混合したものをを用いた非水電解質二次電池B1より、放電電圧を2

75 Vとした条件での充放電サイクル特性が向上することがわかる。これは、ジルコニウム、マグネシウムを添加したコバルト酸リチウムにさらに第三異元素であるアルミニウムを添加したことにより、リチウム遷移金属複合酸化物Aの充放電サイクルに対する安定性がさらに高まったためと考えられる。

【0059】

このようにリチウム遷移金属複合酸化物Aとして、 LiCoO_2 にZrとMgとさらにM(MはAl、Ti、またはSn)を含有させたものを用いることにより、放電カット電圧を2.75 Vまで下げた条件での充放電サイクル特性を改善することができる。

【0060】

〔実験3〕

$\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ と $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ を重量比7:3で混合したものを正極活物質として用いた電池について、電解液の溶媒種が放電負荷特性に及ぼす影響について検討するため、下記のように溶媒種のみ異なる電池C1及びC2を用いて放電負荷特性を評価した。

【0061】

(実施例7)

実施例1と全く同様にして非水電解質二次電池C1を作製し、放電負荷特性を評価した。

【0062】

(実施例8)

電解液の作製において、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比3:7で混合し、 LiPF_6 をその濃度が1モル/リットルとなるように溶解して作製した電解液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池C2を作製し、放電負荷特性を評価した。

【0063】

〔放電負荷特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池C1及びC2を650 mAの定電流で、電圧が4.4 Vになるまで充電し、さらに4.4 Vの定電圧で電流値が32 mAになるまで充電した後、650 mAの定電流で、電圧が2.75 Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。その後、上記の充電条件にて再度充電し、2600 mAの定電流で、電圧が2.75 Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量(mAh)を測定した。このようにして測定した実施例7及び8の非水電解質二次電池C1及びC2の各条件での放電容量と、以下の式で求めた負荷率を表4に示す。

【0064】

(負荷率) = (2600 mAで放電した際の放電容量) ÷ (650 mAで放電した際の放電容量) × 100

【0065】

【表4】

電池	650mA での放電容量 (mAh)	2600mA での放電容量 (mAh)
C1	688.1	587.2 (負荷率: 85.3%)
C2	690.5	644.7 (負荷率: 93.4%)

【0066】

表4から明らかなように、電解液の溶媒としてメチルエチルカーボネートを用いた非水電解質二次電池C2は、ジエチルカーボネートを使用した非水電解質二次電池C1より放電負荷特性が向上することがわかる。これは、ジエチルカーボネートよりも粘度の小さい

メチルエチルカーボネートを溶媒に用いることにより、電極への電解液の浸透性やイオン伝導性が向上するためと考えられる。

【0067】

〈参考実験〉

$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを正極活物質として用いた電池について、放電カット電圧がサイクル特性に与える影響について検討するため、下記のように電池を作製し、充電終止電圧を4.2Vとしてサイクル特性の評価を行った。

【0068】

〔参考電池の作製〕

正極の作製において、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に非水電解質二次電池Y1、Y2及びY3を作製した。なお、正極活物質及び負極活物質の量を、充電終止電圧を4.2Vとした場合の正極と負極の充電容量比（負極の充電容量／正極の充電容量）が、1.15となるようにした。

【0069】

〔Y1の充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池Y1を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が3.1Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量（mAh）を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

【0070】

〔Y2の充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池Y2を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.9Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量（mAh）を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

【0071】

〔Y3の充放電サイクル特性の評価〕

室温にて、非水電解質二次電池Y3を650mAの定電流で、電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の放電容量（mAh）を測定した。この充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル特性を評価した。

【0072】

このようにして測定したY1～Y3の室温サイクル特性を表5に示す。

【0073】

【表5】

電池	放電カット電圧	500サイクル目の容量維持率
Y1	3.1V	90.2%
Y2	2.9V	85.4%
Y3	2.75V	38.9%

【0074】

表5から明らかなように、放電カット電圧を2.9Vより低い2.75Vとすると、サイクル特性は、著しく低下する。正極活物質として用いる、MnとNiを含み層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物Bは、黒鉛負極に対して初期充放電効率が低いため、電池の放電末期に正極の電位が大きく低下する。一般的に、 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_{(1-2b)}\text{O}_2$ （ $0 \leq a \leq 1.1$ ， $0 < b \leq 0.5$ ）で表される化合物では、Mnの酸化数は4価（ Mn^{4+} ）であり、充放電時にはMnの酸化状態は変化しないと考えられている（非特許文献3など）。しかし、前述のように正極の電位が大きく低下した場合、正極中の Mn^{4+} の

一部が還元されて不安定な Mn^{3+} となり、 Mn^{3+} は不均化反応を起こして Mn^{4+} と Mn^{2+} を生じると考えられる。しかしながら、 Mn^{2+} は電解液を構成する溶媒と錯体を作って溶解しやすいため、正極表面から溶出し、負極上に析出したと考えられる。このようにして正極表面から Mn が溶出することによって表面の結晶構造が崩壊し、その結果、正極-電解液界面の抵抗が上昇して容量劣化が起こったものと推察される。

【0075】

本発明の実施例において、 $LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O_2$ を用いた電池については、放電時の終止電圧を3.1Vにすることにより、放電末期における正極電位の低下が抑えられ、その結果 Mn の溶出が抑制されることにより、容量劣化が低減され、室温サイクル特性に与える放電カット電圧の影響が排除されている。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】 $LiCo_{0.99}Zr_{0.005}Mg_{0.005}O_2$ のSEM反射電子像を示す図（図中のスケールは1 μm を示す）。

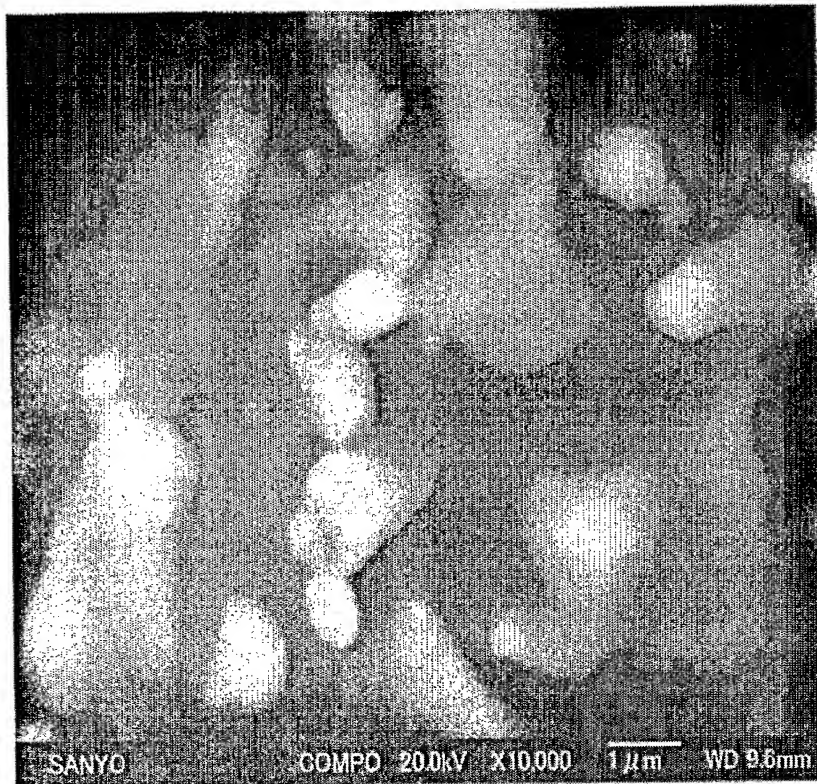
【図2】 $LiCo_{0.99}Zr_{0.005}Mg_{0.005}O_2$ のTEM像を示す図（図中のスケールは0.1 μm を示す）。

【図3】図2におけるスポット1でのEDS測定結果を示す図。

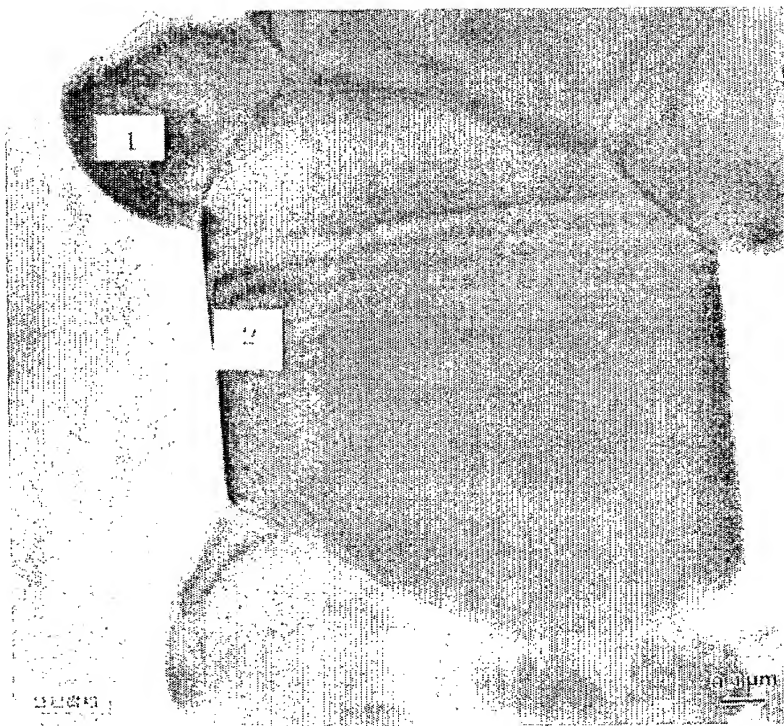
【図4】図2におけるスポット2でのEDS測定結果を示す図。

【書類名】 図面

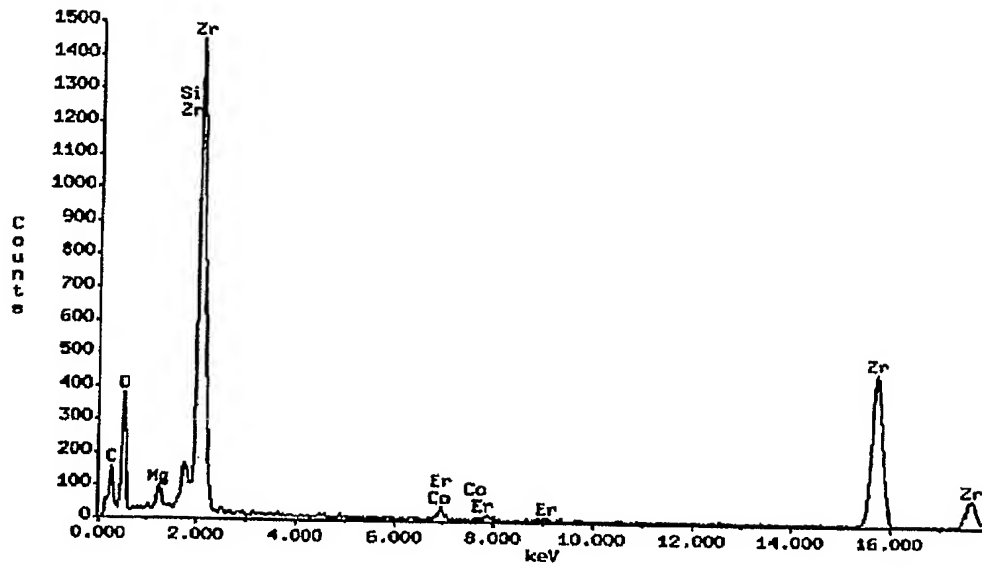
【図 1】



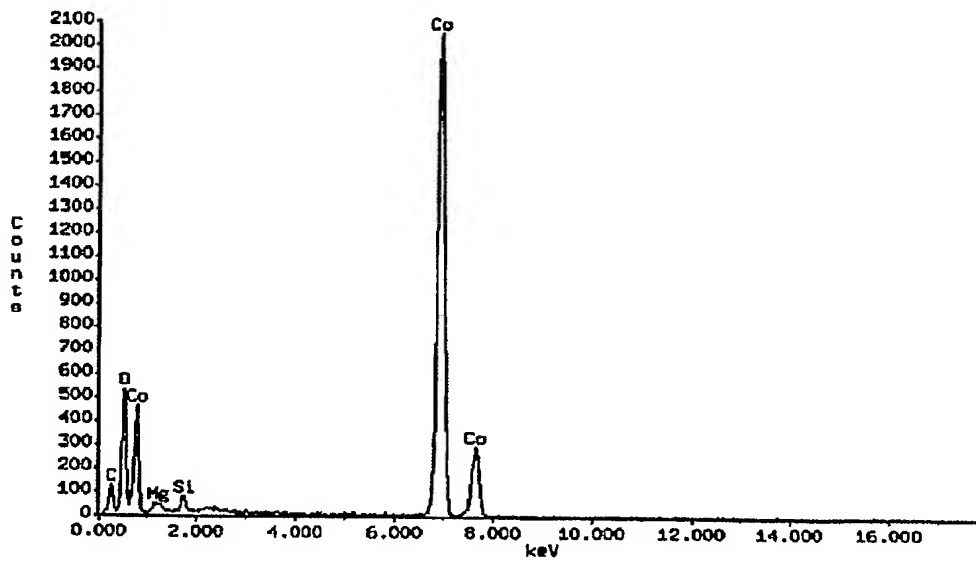
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 充放電サイクル特性及び熱安定性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を 4.3 V 以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、正極活物質として、 LiCoO_2 に少なくとも Zr と Mg の両方を含有させたリチウム遷移金属複合酸化物 A と、層状構造を有し、遷移金属として少なくとも Mn と Ni の両方を含有するリチウム遷移金属複合酸化物 B とを混合して用いることを特徴としている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 3 2 0 3 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社